

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-042865

(43)Date of publication of application : 08.02.2002

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

(21)Application number : 2000-231562

(71)Applicant : AT BATTERY:KK

(22)Date of filing : 31.07.2000

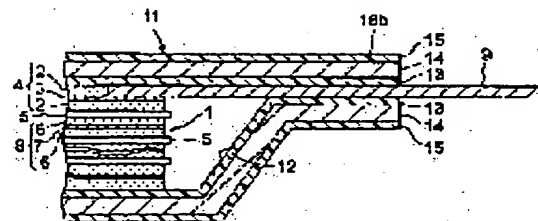
(72)Inventor : YAJIMA TORU  
YAMAMOTO TAKAHIRO

## (54) THIN-TYPE NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a thin-type nonaqueous electrolyte secondary battery having high safety and high reliability as well as an excellent charge-discharge cycle characteristic in a wide temperature range.

**SOLUTION:** This thin-type nonaqueous electrolyte secondary battery has such structure that an electrode body comprising a positive electrode capable of storing and discharging lithium, a negative electrode containing a carbonaceous material capable of storing and discharging lithium, and a separator, and a nonaqueous electrolyte are stored in an outer film formed of a laminated films with a gas barrier film interposed between the films. In the nonaqueous electrolyte, an electrolyte is mainly composed of lithium tetrafluoro borate, and a nonaqueous solvent is composed of  $\gamma$ -butyrolactone or a mixture of  $\gamma$ -butyrolactone and cyclic carbonate and further includes at least one compound selected out of vinylene carbonate, a vinylene carbonate derivative and vinyl ethylene carbonate.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-42865  
(P2002-42865A)

(43) 公開日 平成14年2月8日 (2002.2.8)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

H01M 10/40

F I

H01M 10/40

ターコード (参考)

A 5H029

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2000-231562 (P2000-231562)

(22) 出願日 平成12年7月31日 (2000.7.31)

(71) 出願人 593052763

株式会社エイ・ティーバッテリー  
東京都品川区東品川4丁目10番27号

(72) 発明者 矢嶋 亨

東京都品川区南品川3丁目4番10号 株式  
会社エイ・ティーバッテリー内

(72) 発明者 山本 高弘

東京都品川区南品川3丁目4番10号 株式  
会社エイ・ティーバッテリー内

(74) 代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

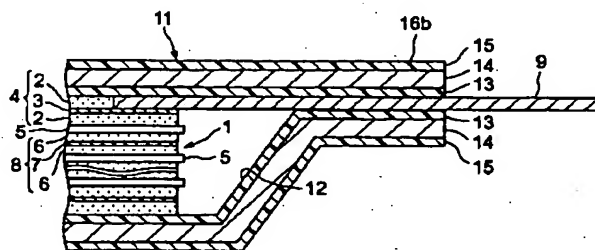
Fターム (参考) 5H029 AJ05 AJ12 AK03 AL06 AL07  
AL08 AM03 AM05 AM07 BJ04  
BJ12 DJ02 DJ09 HJ01

(54) 【発明の名称】 薄型非水系電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 広い温度範囲で良好な充放電サイクル特性を有し、かつ高い安全性および高信頼性を有する薄型非水系電解液二次電池を提供する。

【解決手段】 中間にガスバリアフィルムを介在させた積層フィルムからなる外装フィルムにリチウムを吸蔵・放出可能な正極、リチウムを吸蔵・放出可能な炭素質材を含む負極およびセパレータからなる電極体と非水系電解液を収納した構造を有し、前記非水系電解液は電解質が主として四フッ化硼酸リチウムからなり、非水溶媒がγ-ブチロラクトンまたはγ-ブチロラクトンと環状カーボネートとの混合物からなり、さらにビニレンカーボネート、ビニレンカーボネート誘導体およびビニルエチレンカーボネートから選ばれる少なくとも1つの化合物を含有することを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 中間にガスバリアフィルムを介在させた積層フィルムからなる外装フィルムにリチウムを吸蔵・放出可能な正極、リチウムを吸蔵・放出可能な炭素質材を含む負極およびセパレータからなる電極体と非水系電解液を収納した構造の薄型非水系電解液二次電池において、

前記非水系電解液は、電解質が主として四フッ化硼酸リチウムからなり、非水溶媒がγ-ブチロラクトンまたはγ-ブチロラクトンと環状カーボネートとの混合物からなり、さらにビニレンカーボネート、ビニレンカーボネート誘導体およびビニルエチレンカーボネートから選ばれる少なくとも1つの化合物を含有することを特徴とする薄型非水系電解液二次電池。

【請求項2】 前記環状カーボネートは、エチレンカーボネートであることを特徴とする請求項1記載の薄型非水系電解液二次電池。

【請求項3】 前記化合物は、前記非水系電解液中に0.01～10重量%含有することを特徴とする請求項1または2記載の薄型非水系電解液二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、薄型非水系電解液二次電池に関し、特に非水系電解液を改良した薄型非水系電解液二次電池に係わる。

## 【0002】

【従来の技術】近年、移動体通信機、ノートブック型パソコン、パームトップ型パソコン、一体型ビデオカメラ、ポータブルCD（MD）プレーヤ、コードレス電話等の電子機器の小型化、軽量化に伴ない、それら機器の電源として小型で大容量の電池が求められている。

【0003】前記各電子機器の電源用の電池としては、アルカリマンガン電池のような一次電池や、ニッケルカドミウム電池、鉛蓄電池のような二次電池が普及している。これら電池の中で、負極に金属リチウムを用いたりリチウム二次電池は単電池電圧が高く、高密度エネルギーが得られることから注目されている。しかしながら、負極活物質として金属リチウムを用いたりリチウム二次電池は、放電時にリチウムイオンとして電解液中に溶解したリチウムが電解液中の非水溶媒と反応して一部不活性になる。このため、充放電を繰り返すと負極の表面の凸部にリチウムが電析してデンドライト状（樹枝状）に析出し、このデンドライト状リチウムがセパレータを貫通して正極と接することにより内部短絡を生じる問題があった。

【0004】このようなことから、負極活物質としてリチウムイオンを吸蔵・放出することが可能な炭素質材料を用い、正極に $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 等のカルコゲン化合物を用いるリチウムイオン二次電池は前記デンドライトの発生を抑制ないし防止できる

ことから、安全かつ信頼性の高い電池として実用化されている。

【0005】前述したリチウムイオン二次電池に用いる非水系電解液は、伝導性が高くかつ低温で凝固しないという条件を満たすことが要望されている。このため、従来の非水系電解液は高い伝導性を有するエチレンカーボネートのような環状カーボネートと凝固点（融点）が低いメチルエチルカーボネートのような鎖状カーボネートとを混合した非水溶媒を用い、電解質として伝導性の高い六フッ化リン酸リチウム（ $\text{LiPF}_6$ ）を用いた組成のものが知られている。

【0006】ところで、リチウムイオン二次電池は一般的に正極、負極およびこれら正負極間に介在されるセパレータからなる電極体（発電要素）をステンレスのような金属からなる外装缶内に収納し、この外装缶内に非水系電解液を注入して密閉した構造を有する。

【0007】これに対し、例えばナイロンフィルム／アルミニウム箔／ポリエチレンフィルムのような中間にガスバリアフィルムを介在させた積層フィルムを袋状またはカップ状に成形した外装フィルムに前記電極体を収納し、非水系電解液を注入することにより、更なる軽量化と小型化を可能にした薄型リチウムイオン二次電池が開発されている。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、薄型リチウムイオン二次電池において前述した組成の非水系電解液を用いると、次のような種々の問題を生じる。

【0009】（1）前記非水系電解液を有するリチウムイオン二次電池は、充電された状態では高温で鎖状カーボネートが分解反応を生じ、ガスが発生する。金属からなる外装缶を備えるリチウムイオン二次電池では、ガスの発生に伴って内部圧力が上昇しても、外装缶の変形を抑えることができる。しかしながら、前述した薄型リチウムイオン二次電池では外装フィルムが柔軟であるため、内部圧力の上昇により大きく変形する。その結果、この二次電池を携帯機器の電源としてその内部に搭載すると、その二次電池の変形により機器が損傷される問題がある。

【0010】（2）前述した薄型リチウムイオン二次電池は、過充電のような異常な使用状況下での安全性が低い。すなわち、前記非水系電解液はリチウムイオン二次電池の使用電圧である約4.2Vを超えて充電する、いわゆる過充電を行なうと、電池内部での発熱量が大きくなる。その結果、この熱により非水系電解液が反応してさらに発熱量が増大して急激に温度が上昇する熱暴走が起こるため、発火する危険性がある。

【0011】前記外装缶を備えるリチウムイオン二次電池では、内部で熱が発生して圧力が上昇すると、その圧力によって充電電流を切る、いわゆる遮断弁機構が設けられている。このため、前述したように熱暴走・発火に

至る前に充電を停止することができる。また、外装缶を備えるリチウムイオン二次電池では外装缶の一部に開裂し易い安全弁を設け、内部圧力が異常に上昇した時に前記安全弁が開裂して内部のガスを速やかに逃散させるように設計されている。

【0012】これに対し、前記薄型リチウムイオン二次電池では前述したような遮断弁機構および安全弁を設けることが構造上、実質的に困難である。このため、この二次電池では前記組成のような過充電時に発熱反応を誘発する非水系電解液を用いることができない。

【0013】以上のような課題を解決するために、凝固点が低くかつ伝導性が比較的高い上に、発熱反応を起こし難いγ-ブチロラクトン（非水溶媒）と電解質である四フッ化硼酸リチウム（ $\text{LiBF}_4$ ）とを有する組成の非水系電解液を用いることが検討されている。

【0014】しかしながら、炭素質材を含む負極を備えたリチウムイオン二次電池において非水系電解液の非水溶媒としてγ-ブチロラクトンを用いると、前記炭素質材に吸蔵されたリチウムイオンとγ-ブチロラクトンが反応し、結果として充電された電気量に比べて放電された電気量が小さくなる。このため、例えば充電と放電の繰り返しにおいて短期間で放電電気量が減少するという問題が生じる。また、この二次電池を使用しない状態で放置すると、負極の炭素質材に吸蔵されたリチウムイオンとγ-ブチロラクトンが反応してリチウムイオン量が減少し、負極電位が上昇するため、前記負極の炭素質材を保持する銅箔（集電体）が溶解して電池としての機能が消失する現象も起こる。

【0015】前記問題を解決するために、特開平11-31525号公報にはγ-ブチロラクトンにエチレンカーボネートのような環状カーボネートを混合した非水溶媒を有する非水系電解液を用い、γ-ブチロラクトンとリチウムイオンとの反応を抑制することが開示されている。しかしながら、常温より高い温度（例えば35℃以上）ではγ-ブチロラクトンとリチウムイオンとの反応が進行しやすいため、二次電池を高温で使用したり、放置する場合には環状カーボネートの混合による効果を必ずしも十分に引き出すことが困難であった。

【0016】本発明は、非水系電解液を改良することによって広い温度範囲で良好な充放電サイクル特性を有し、かつ内部圧力の上昇を防止して高い安全性および高信頼性を有する薄型非水系電解液二次電池を提供しようとするものである。

【0017】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するための本発明に係る薄型非水系電解液二次電池は、中間にガスバリアフィルムを介在させた積層フィルムからなる外装フィルムにリチウムを吸蔵・放出可能な正極、リチウムを吸蔵・放出可能な炭素質材を含む負極およびセパレータからなる電極体と非水系電解液を収納した構造の薄

型非水系電解液二次電池において、前記非水系電解液は、電解質が主として四フッ化硼酸リチウムからなり、非水溶媒がγ-ブチロラクトンまたはγ-ブチロラクトンと環状カーボネートとの混合物からなり、さらにビニレンカーボネート、ビニレンカーボネート誘導体およびビニルエチレンカーボネートから選ばれる少なくとも1つの化合物を含有することを特徴とするものである。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係わる薄型非水系電解液二次電池を詳細に説明する。

【0019】この非水系電解液二次電池は、中間にガスバリアフィルムを介在させた積層フィルムからなる外装フィルムにリチウムを吸蔵・放出可能な正極、リチウムを吸蔵・放出可能な炭素質材を含む負極、セパレータからなる電極体と非水系電解液を収納した構造を有する。

【0020】次に、前記外装フィルム、負極、正極、セパレータおよび非水系電解液を説明する。

【0021】1) 外装フィルム

この外装フィルムは、例えば内面側から順にヒートシール性樹脂フィルム、アルミニウム（ $\text{Al}$ ）もしくはアルミニウム合金（ $\text{Al}$ 合金）のようなガスバリアフィルム、剛性を有する樹脂フィルムを積層した積層フィルムからなり、カップ型、ピロー型、パウチ型の形態を有する。具体的には、内面側から外面に向けて積層した直鎖状低密度ポリエチレン（ $\text{LLDPE}$ ）フィルム/ $\text{Al}$ 箔/ $\text{ナイロン}$ のラミネートフィルム、 $\text{LLDPE}$ フィルム/ $\text{Al}$ 箔/ $\text{PET}$ のラミネートフィルム、アイオノマーフィルム/ $\text{Al}$ 箔/ $\text{ナイロン}$ フィルムのラミネートフィルム等を用いることができる。

【0022】2) 負極

この負極は、集電体にリチウムを吸蔵・放出可能な炭素質材および結着剤を含む負極材料層を担持した構造を有する。

【0023】前記集電体としては、例えば銅箔、銅メッシュ材等を挙げることができる。

【0024】前記炭素質材は、リチウムを吸蔵・放出することができるものであればよく、例えばグラファイト類、コークス類（石油コークス、ピッチコークス、ニードルコークス等）、炭素繊維、メソフェーズピッチ系カーボン、黒鉛、熱分解気相炭素質物、有機高分子化合物の焼成体等が挙げられ、特に2000℃以上の温度で黒鉛化したメソフェーズピッチ系炭素繊維、メソフェーズ球状カーボンは負極容量を増大できるため好ましい。

【0025】前記結着剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、スチレン-ブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロース等の結着剤を含有することが好ましい。

【0026】3) 正極

この正極は、集電体に活物質および結着剤を含む正極材

【0036】前記ビニレンカーボネートのような化合物は、前記負極の炭素質材表面にリチウムイオンを通過させるものの、 $\gamma$ -ブチロラクトンの前記炭素質材への侵入を阻止する被膜層を負極の炭素質材表面に形成して、リチウムイオンと $\gamma$ -ブチロラクトンとの反応を防止す

$$\begin{array}{c} \text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{C}-\text{R}^1 \\ | \quad | \quad | \\ \text{O}-\text{C}=\text{C}-\text{R}^2 \\ | \\ \text{R}^3 \end{array} \quad \dots (\text{III})$$

【0041】電極体1は、例えば活物質および結着剤を含む正極材料である正極活物質層2が集電体3の両面に担持された正極4とセパレータ5と活物質および結着剤を含む負極材料である負極活物質層6が集電体7の両面

に担持された負極8とセパレータ5とを渦巻状に巻回し、さらに成形した扁平で矩形状をなす。前記正極4、負極8に接続された外部リード端子9、10は、それぞれ前記電極体1の同一側面から外部に延出されている。

【0042】前記電極体1は、図1に示すように例えば2つ折りのカップ型外装フィルム11のカップ12内にその折曲げ部が前記電極体1の前記外部リード端子9、10が延出された側面と反対側の側面側に位置するように包み込まれている。この外装フィルム11は、図2に示すように内面側に位置するヒートシール性フィルム13、アルミニウムまたはアルミニウム合金の箔14および剛性を有する樹脂フィルム15をこの順序で積層した構造を有する。前記外装フィルム11における前記折曲げ部を除く前記電極体1の2つの長側面および1つの短側面に対応する3つの側部は、前記ヒートシール性フィルム13同士を熱シールして水平方向に延出したシール部16a、16b、16cが形成され、これらのシール部16a、16b、16cにより前記電極体1を封口している。前記電極体1の正極4、負極8に接続された外部端子9、10は、前記折曲げ部と反対側のシール部16bを通して外部に延出されている。前記電極体1内部および前記シール部16a、16b、16cで封口された前記外装フィルム11内には、非水系電解液が含浸・収容されている。

【0043】なお、前記薄型非水系電解液二次電池において外装フィルムはカップ型に限らず、ピロー型、パウチ型にしてもよい。

【0044】以上説明したように本発明に係る薄型非水系電解液二次電池は、中間にガスバリアフィルムを介在させた積層フィルムからなる外装フィルムにリチウムを吸蔵・放出可能な正極、リチウムを吸蔵・放出可能な炭素質材を含む負極およびセパレータからなる電極体を収納し、かつ前記外装フィルム内に電解質が主として四フッ化硼酸リチウムからなり、非水溶媒がγ-ブチロラクトンまたはγ-ブチロラクトンと環状カーボネートとの混合物からなり、さらにビニレンカーボネート、ビニレンカーボネート誘導体およびビニルエチレンカーボネートから選ばれる少なくとも1つの化合物を含有する前記非水系電解液を収容した構造を有する。

【0045】このような組成の非水系電解液を有することによって、広い温度範囲で良好な充放電サイクル特性を有し、かつ内部圧力の上昇を回避して安全で高信頼性の薄型非水系電解液二次電池を得ることができる。

【0046】すなわち、凝固点が低くかつ伝導性が比較的高い上に、発熱反応を起こし難いγ-ブチロラクトンを主成分とする非水溶媒と四フッ化硼酸リチウム(LiBF<sub>4</sub>)を主成分とする電解質とを有する組成の非水系電解液を用いることによって、充電された状態で高温に放置しても非水溶媒の分解に伴うガス発生を防止できる。その結果、柔軟な外装フィルムの変形を防いで電子

機器等の内部にその機器を損傷することなく搭載することが可能になる。また、過充電時の発熱を抑制できるため、遮断弁機構および安全弁を設けることが構造上、実質的に困難な薄型非水系電解液二次電池の熱暴走、発火を防止して安全性を向上できる。

【0047】さらに、前記非水系電解液はビニレンカーボネート、ビニレンカーボネート誘導体およびビニルエチレンカーボネートから選ばれる少なくとも1つの化合物を含有するため、前記負極の炭素質材表面にリチウムイオンを通過させるものの、γ-ブチロラクトンの前記炭素質材への侵入を阻止する被膜層を負極の炭素質材表面に形成することができる。その結果、前記γ-ブチロラクトンを用いることによる前記負極の炭素質材に吸蔵されたりリチウムイオンとγ-ブチロラクトンとが反応するのを防止できるため、充電後の放電電気量の低下を回避して充放電サイクル特性を向上することができる。

【0048】特に、前記γ-ブチロラクトンと環状カーボネートとを混合して非水溶媒を調製する際、前記環状カーボネートとしてエチレンカーボネートを用いることによって、前記γ-ブチロラクトンの凝固点が低くかつ伝導性が比較的高いという特性を損なうことなく、γ-ブチロラクトンとリチウムイオンとの反応をより効果的に防止することが可能になる。

【0049】

【実施例】以下、本発明に係る実施例を前述した図面を参照して詳細に説明する。

【0050】(実施例1)

<正極の作製>正極活物質としてのコバルトリチウム複合酸化物に導電材としてアセチレンブラックを5重量%添加してなる混合物に、ポリフッ化ビニリデンが5重量%濃度で溶解したN、N-ジメチルフォルムアミド(DMF)を添加、混合して正極スラリーを調製した。このスラリーを集電体である幅4.9mm、厚さ15μmの帯状アルミニウム箔の両面に均一に塗付し、乾燥させ、さらにロールプレス機で加圧成形して片面当たり厚さ60μmの活物質層を有する帯状の正極を作製した。この正極の集電体の一端に厚さ100μm、幅4mmのアルミニウム製外部リードを溶接により取り付け付けた。

【0051】<負極の作製>メソフェーズピッチ系炭素繊維にポリフッ化ビニリデンが5重量%濃度で溶解したDMFを添加して負極スラリーを調製した。このスラリーを集電体である幅5.1mm、厚さ12μmの帯状銅箔の両面に均一に塗付し、乾燥させ、さらにロールプレス機で加圧成形して片面当たり厚さ5.5μmの活物質層を有する帯状の負極を作製した。この負極の集電体の一端に厚さ100μm、幅4mmのニッケル製外部リードを溶接により取り付け付けた。

【0052】次いで、前記帯状の正極と帯状の負極を厚さが25μm、幅5.4mmの微多孔性ポリエチレン膜からなるセパレータを介して、正極/セパレータ/負極/

セパレータの順序に積層し、断面楕円形状の巻芯で渦巻状に捲回し、さらに油圧式プレスで圧縮し、成形して扁平状の電極体を作製した。

【0053】次いで、厚さ40 $\mu$ mの延伸ナイロンフィルムと厚さ40 $\mu$ mのアルミニウム箔と厚さ30 $\mu$ mのLLDPEフィルムとをこの順序でウレタン系接着剤を介して積層・接着した外装材用フィルム素材を用意し、この素材のLLDPEフィルム側から成形パンチおよび成形ダイを用いて絞り成形を行って、カップを形成した。つづいて、これを短冊状に切断し、LLDPEフィルム面が内側で対向するように、外装材用フィルム素材のカップの短辺側成形端で、180°折り曲げた。この外装用フィルム素材のカップ内に前記方法で作製し、60℃で予め真空加熱乾燥し、水分を300ppm以下になるよう除去した扁平状の電極体を正負極の外部リードが外装材用フィルム素材の外部へ突き出すように収納した。この状態で加熱したプレスヘッドにより、加圧し正負極の外部リードとLLDPEフィルム、およびLLDPEフィルム同士を接着させてシール部を形成した。正負極の外部リードが存在しない外装材用フィルム素材の長辺側の部分も加熱したプレスヘッドにより、加圧し、LLDPEフィルム同士を接着してシール部を形成した。

【0054】外装材用フィルム素材の開放された長辺側部分を通して、非水系電解液を注入し、真空下で含浸させた。この非水系電解液としては、エチレンカーボネート(EC)とγ-ブチロラクトン(GBL)が重量比で1:2の割合で混合された混合溶媒に対してLiBF<sub>4</sub>を1.5モル/Lとなるよう添加し、さらにビニレンカーボネート(VC)を1.0重量%添加した組成を有する。

【0055】その後、未シール部を加熱したプレスヘッドにより加圧し、LLDPEフィルム同士を接着してシール部を形成し、余分な外装材素材部分を裁断除去することにより前述した図1および図2に示す外寸法が厚さ3.6mm、幅35mm、長さ62mmの薄型非水系電解液二次電池を製造した。

【0056】(実施例2)非水系電解液としてエチレンカーボネート(EC)とγ-ブチロラクトン(GBL)が重量比で1:2の割合で混合された混合溶媒に対してLiBF<sub>4</sub>を1.5モル/Lとなるよう添加し、さらにビニルエチルカーボネート(VEC)を1.0重量%添

加した組成を有するものを用いた以外、実施例1と同様な薄型非水系電解液二次電池を製造した。

【0057】(比較例1)非水系電解液としてエチレンカーボネート(EC)とメチルエチルカーボネート(MEC)が重量比で1:2の割合で混合された混合溶媒に対してLiPF<sub>6</sub>を1.0モル/Lとなるよう添加した組成を有するものを用いた以外、実施例1と同様な薄型非水系電解液二次電池を製造した。

【0058】(比較例2)非水系電解液としてエチレンカーボネート(EC)とγ-ブチロラクトン(GBL)が重量比で1:2の割合で混合された混合溶媒に対してLiBF<sub>4</sub>を1.5モル/Lとなるよう添加した組成を有するものを用いた以外、実施例1と同様な薄型非水系電解液二次電池を製造した。

【0059】得られた実施例1、2および比較例1、2の二次電池について、以下に説明する5つの評価を行なった。その結果を下記表1に示す。

【0060】(評価1)充電電流550mA、充電終止電圧4.2Vの条件で充電させ、90℃の環境下に4時間保管し、保管後の薄型非水系電解液二次電池の保管前に対する厚さの増加量を測定した。

【0061】(評価2)充電電流1100mAで充電終止電圧を制限せずに充電を継続した時の薄型非水系電解液二次電池の状況(現象)を観察した。

【0062】(評価3)放電電流550mA、放電終止電圧3.0Vの条件で放電させた後、65℃の環境下に1ヶ月間保管し、その後充放電電流550mA、充電終止電圧4.2V、放電終止電圧3.0Vの充放電を行なって放電容量を測定し、この放電容量から保管前の放電容量に対する維持率(放電容量維持率)を求めた。

【0063】(評価4)20℃の環境下で充放電電流550mA、充電終止電圧4.2V、放電終止電圧3.0Vの充放電を100回繰り返した後に放電容量を測定し、この放電容量から初回の放電容量に対する維持率(放電容量維持率)を求めた。

【0064】(評価5)35℃の環境下で充放電電流550mA、充電終止電圧4.2V、放電終止電圧3.0Vの充放電を100回繰り返した後に放電容量を測定し、この放電容量から初回の放電容量に対する維持率(放電容量維持率)を求めた。

【0065】

【表1】



	比較例1	比較例2	実施例1	実施例2
非水系溶媒	EC+MEC	EC+GBL	EC+GBL	EC+GBL
電解質	LiPF <sub>6</sub>	LiBF <sub>4</sub>	LiBF <sub>4</sub>	LiBF <sub>4</sub>
化合物	—	—	VC (1wt%)	VEC (1wt%)
評価1： 充電した状態で90℃の環境下 に4時間保管した後の増加厚 さ (mm)	2.4	0.05	0.1	0.07
評価2： 充電終止電圧を制限せずに充 電を継続した時の現象	発火	発熱及び外装 フィルム膨れ	発熱及び外装 フィルム膨れ	発熱及び外装フ ィルム膨れ
評価3： 放電した状態で65℃の環境下 に1ヶ月間保管した後の放電 容量維持率 (%)	89	0	87	94
評価4： 20℃の環境下で充放電を100 回繰り返した後の放電容量維 持率 (%)	92	93	93	93
評価5： 35℃の環境下で充放電を100 回繰り返した後の放電容量維 持率 (%)	91	78	90	93

【0066】前記表1から明らかなようにECとMECの混合非水系溶媒にLiPF<sub>6</sub>の電解質を溶解した組成の非水系電解液を有する比較例1の薄型非水系電解液二次電池では、評価1の結果から保管後の厚さが保管前に比べて大幅に厚くなる。このため、比較例1の二次電池を携帯機器の内部に電源として搭載した場合、その二次電池の厚さの増大により携帯機器が損傷する虞がある。これに対し、ECとGBLの混合非水系溶媒にLiBF<sub>4</sub>の電解質を溶解した組成の非水系電解液を有する比較例2、実施例1、2の薄型非水系電解液二次電池では、このような保管前後での厚さの大幅な増大が生じない。

【0067】また、比較例1の薄型非水系電解液二次電池では評価2の結果から例えば携帯機器の充電装置の異常等の原因により終止電圧が制限されない充電がなされた場合、発火を生じ、火災等を引き起こす危険性がある。これに対し、ECとGBLの混合非水系溶媒にLiBF<sub>4</sub>の電解質を溶解した組成の非水系電解液を有する比較例2、実施例1、2の薄型非水系電解液二次電池では、このような発火の危険性がない。

【0068】評価3の結果から、ECとGBLの混合非水系溶媒にLiBF<sub>4</sub>の電解質を溶解した組成の非水系電解液を有する比較例2の薄型非水系電解液二次電池では、放電状態で65℃の環境下に保管すると、放電容量が著しく低下する。このような二次電池を携帯機器に電源として搭載し、使用せずに長い期間保管した場合、充電しても使用できなくなる。これに対し、ECとGBL

の混合非水系溶媒にLiBF<sub>4</sub>の電解質を溶解し、さらにVCやVECをそれぞれ含有する組成の非水系電解液を有する実施例1、2の薄型非水系電解液二次電池では、このような保管後の著しい放電容量の低下の問題を生じない。

【0069】評価4、5の結果から、ECとGBLの混合非水系溶媒にLiBF<sub>4</sub>の電解質を溶解し、さらにVCやVECをそれぞれ含有する組成の非水系電解液を有する実施例1、2の薄型非水系電解液二次電池では、VCやVECを含有しない組成の非水系電解液を有する比較例2の二次電池に比べて充放電の繰り返しに伴う放電容量の低下（特に35℃の高温での充放電の繰り返しに伴う放電容量の低下）が少なく、繰り返し充放電を行なって使用される携帯機器の電源として有効であることがわかる。これら実施例1、2の二次電池のうち、VECを含む非水系電解液を有する実施例2の二次電池は35℃の高温での充放電の繰り返しに伴う放電容量の低下がより少ないことがわかる。

【0070】なお、本発明は前述した実施例の形態に限らず、特許請求の範囲内において正極、負極、セパレータ及び非水系電解液の組成を変更しても実施例と同様な特性を有する薄型非水系電解液二次電池を得ることができる。

【0071】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば非水系電解液を改良することによって広い温度範囲で良好



な充放電サイクル特性を有し、かつ内部圧力の上昇を防止した高い安全性および信頼性を有し、移動体通信機等の各種電子機器の電源として有用な薄型非水系電解液二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に係る薄型非水系電解液二次電池を示す斜視図。

【図2】 図1のII-II線に沿う断面図。

【符号の説明】

- 1…電極体、
- 4…正極、
- 5…セパレータ、
- 8…負極、
- 9、10…外部リード端子、
- 11…外装フィルム。

